

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 19 January 2001 (19.01.01)	
International application No. PCT/JP00/03744	Applicant's or agent's file reference 00-031-PCT
International filing date (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
Applicant FUJIKAKE, Masato et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
15 November 2000 (15.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000年12月21日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/77093 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03744

(22) 国際出願日: 2000年6月8日 (08.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/168176 1999年6月15日 (15.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精
化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西
346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤掛正人 (FU-
JIKAKE, Masato) [JP/JP]. 浜本茂生 (HAMAMOTO,

Shigeki) [JP/JP]. 川北知紀 (KAWAKITA, Tomoki)
[JP/JP]. 吉仲正豊 (YOSHINAKA, Masatoyo) [JP/JP];
〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒
540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大
手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: カルボキシル基含有重合体組成物

(57) Abstract: A carboxylated polymer composition which comprises (A) 100 parts by weight of a carboxylated polymer obtained by copolymerizing (a) an α , β -unsaturated carboxylic acid with (b) a compound having at least two ethylenically unsaturated groups and (B) 0.01 to 20 parts by weight of at least one of (c) a polyhydric alcohol/fatty acid ester and (d) an alkylene oxide adduct of a polyhydric alcohol/fatty acid ester. The composition has excellent solubility in water and is highly effective in thickening aqueous solutions. It is hence suitable for use as a thickener for various aqueous solutions.

(57) 要約:

α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも1種の化合物 (B) 0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。該カルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れたものである。種々の水溶液の増粘剤として好適に使用される。

WO 00/77093 A1

明 細 書

カルボキシル基含有重合体組成物

技術分野

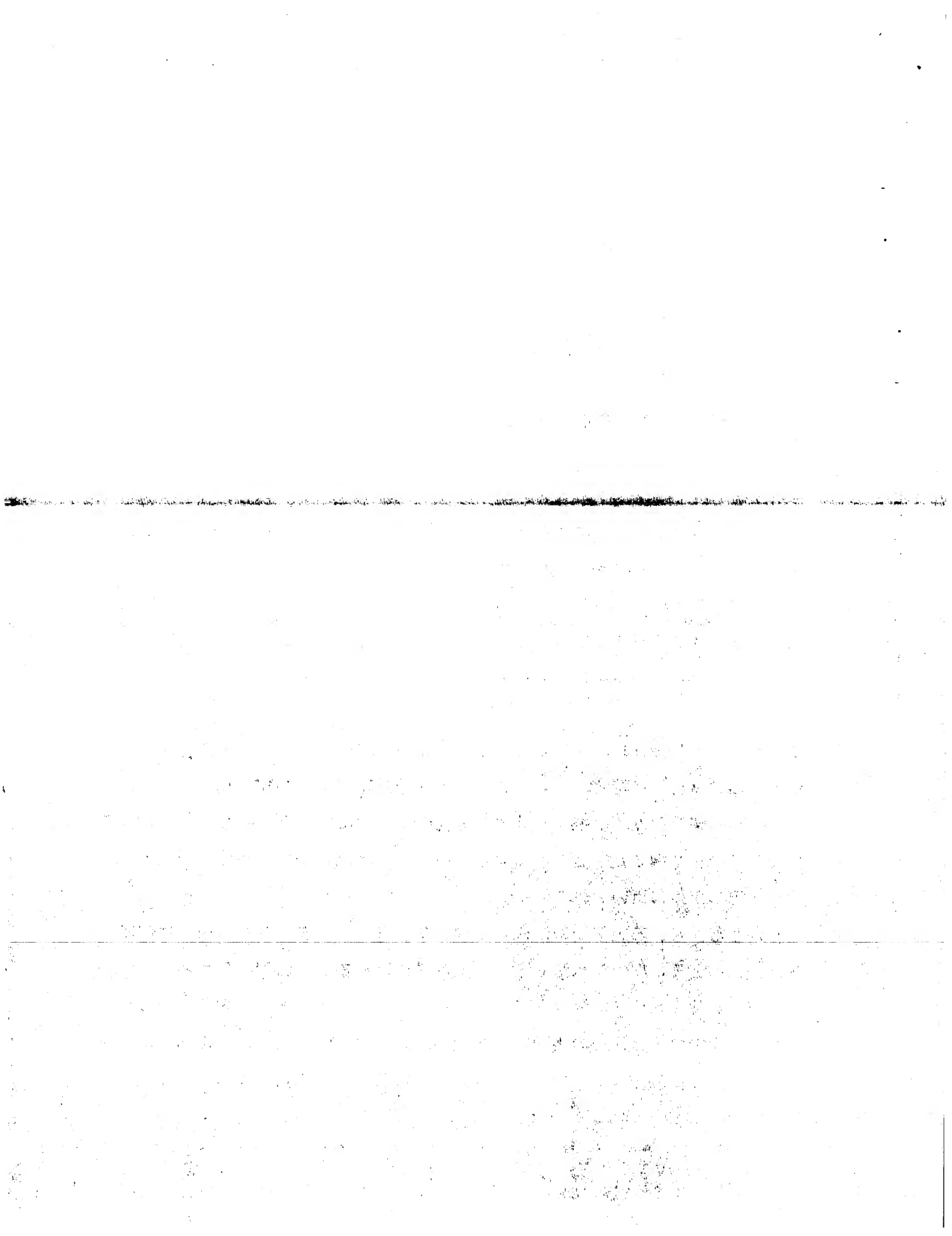
本発明は、カルボキシル基含有重合体組成物に関する。さらに詳しくは、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れ、各種水溶液の増粘剤として好適に使用しうるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体は、従来から各種水溶液の増粘剤として使用されている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体（米国特許第2923692号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体（米国特許第2958679号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体（米国特許第3426004号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレートなどとの共重合体（特開昭58-84819号公報）などが知られている。

これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、増粘剤、乳化物や懸濁物などの懸濁安定化剤などの用途に用いられている。

しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、その均一な水溶液を調製する必要があるが、該架橋型カルボキシル基含有重合体を水に溶解させた際に塊状物（ママコ）が生成しやすく、いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなるので、均一な溶液を得ることが困難となるという欠点がある。



ある。従って、前記架橋型カルボキシル基含有重合体を用いる場合には、ママコの生成を防ぐために、高速攪拌下で徐々に架橋型カルボキシル基含有重合体を水中に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とするという欠点がある。

また、前記中和粘稠液の粘度が高いほど、増粘剤としての用途が広くなり、またその使用量の低減を図ることができるので、近年、高粘度を与える増粘剤用ポリマーの開発が待ち望まれている。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水への溶解性に優れ、その水溶液をアルカリで中和した後に得られる中和粘調液の増粘性に優れたカルボキシル基含有重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体（A）100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）のうちの少なくとも1種の化合物（B）0.01～20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

カルボキシル基含有重合体（A）は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを共重合させることによって得られる。

α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの炭素数3～5のオレフィン系不飽和カルボン酸などを挙げることができ、これらは

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、安価で入手が容易であり、それ自身が水溶性に優れ、また後述するように本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和することによって得られる中和粘稠液が高い透明性を有するようになることから、アクリル酸が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中における α 、 β -不飽和カルボン酸(a)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、90重量%以上、好ましくは97重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、99.99重量%以下、好ましくは99.95重量%以下であることが望ましい。好ましい α 、 β -不飽和カルボン酸(a)の量は、90～99.99重量%であり、より好ましくは97～99.95重量%である。

エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としては、後述の不活性溶媒に溶解しうるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトールなどのポリオール、2置換以上のアクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、少量で高い増粘性を付与し、乳化物、懸濁物などに高い懸濁安定性を付与することから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースの少なくとも1種が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中におけるエチレン性不飽和基を少なくとも

2個有する化合物(b)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の量は、0.01～10重量%であり、より好ましくは0.05～3重量%である。

なお、 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させる際には、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる目的で、カルボキシル基含有重合体(A)のモノマー成分として、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)以外の α 、 β -不飽和化合物を配合することができる。

前記 α 、 β -不飽和化合物の種類には特に限定がない。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウロイルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～30のアルキルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレートなどのアクリル酸エステル類；これらに相当するメタクリル酸エステル類；ビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；これらに相当するメタクリルアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類などを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記 α 、 β -不飽和化合物の量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)とエチレ

ン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の合計量100重量部に対して、該 α 、 β -不飽和化合物を添加することにより、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる観点から、0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上とすることが望ましく、また増粘性が著しく低下することを回避する観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下であることが望ましい。好ましい α 、 β -不飽和化合物の量は、0.1~20重量部であり、より好ましくは1~10重量部である。

化合物(B)は、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種であり、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、多価アルコール脂肪酸エステル(c)における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の代表例としては、グリセリンまたはポリグリセリンと、炭素数10~30の脂肪酸とのエステルが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルが好ましい。

ステアリン酸エステルの具体例としては、ステアリン酸グリセリル、ジステア

リン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、ステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペントステアリン酸テトラグリセリル、ステアリン酸ヘキサグリセリル、トリステアリン酸ヘキサグリセリル、ペントステアリン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ペントステアリン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

イソステアリン酸エステルの具体例としては、イソステアリン酸グリセリル、イソステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、トリイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、ヘプタイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

オレイン酸のエステルの具体例としては、オレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、オレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ジグリセリル、オレイン酸テトラグリセリル、ペンタオレイン酸テトラグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ペンタオレイン酸ヘキサグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、ジオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、デカオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸

デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、オレイン酸ジグリセリルおよびトリオレイン酸グリセリルが好ましい。

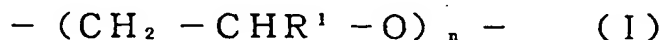
多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) は、前記多価アルコール脂肪酸エステル (c) のアルキレンオキシド付加物である。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) における多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) における多価アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸のエステル、ヒマシ油、ヒマシ油誘導体等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) におけるオキシアルキレン鎖の好適な例としては、式 (I) :



(式中、R¹ は水素原子、メチル基またはエチル基、n は1～100の整数を示す)

で表わされるオキシアルキレン鎖が挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物 (d) の代表例と

しては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステルの具体例としては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ペンタオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体の具体例としては、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、ポリオキシエチレン硬

化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種である化合物 (B) の量は、カルボキシル基含有重合体 (A) 100 重量部に対して、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の水への溶解性を向上させる観点から、0.01 重量部以上、好ましくは 0.1 重量部以上であり、また本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の増粘効果を十分に発現させる観点から、20 重量部以下、好ましくは 10 重量部以下である。該化合物 (B) の量は、0.01～20 重量部、好ましくは 0.1～10 重量部である。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の製法には、特に限定がない。本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、以下の方法によって調製することができる。

(1) α , β -不飽和カルボン酸 (a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) を重合させる際に、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル (c) および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) を重合初期から共存させて重合する方法

(2) α , β -不飽和カルボン酸 (a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) を混合した後、得られた混合物に多価アルコール脂肪酸エステル (c) および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) を連続的に添加しながら、 α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを重合させる方法

(3) α , β -不飽和カルボン酸 (a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) を先に重合させ、その重合が終了した後、得られたスラリーに多価アルコール脂肪酸エステル (c) および／または多価アルコール脂肪

酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) を添加する方法

(4) α , β -不飽和カルボン酸 (a)、ならびに多価アルコール脂肪酸エステル (c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) を混合した後、得られた混合物にエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) を連続的に添加しながら重合させる方法

より具体的には、例えば、前記方法 (1) において、攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた反応容器に、それぞれ予め所望量で秤量された、 α , β -不飽和カルボン酸 (a)、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個以上有する化合物 (b)、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d)、ラジカル重合開始剤、ならびに不活性溶媒を仕込む。

反応容器内の内容物を攪拌し、均一な組成となるように混合した後、反応容器の上部空間に含まれている酸素ガスおよび内容物中に溶解している溶存酸素を除去するために、内容物中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は、温浴などで 20 ~ 120 °C、好ましくは 30 ~ 90 °C に加熱することによって行なうことができる。重合反応は、通常 2 ~ 10 時間で終了する。

重合反応終了後、減圧または常圧下、加熱することにより、反応溶液から不活性溶媒を留去することにより、カルボキシル基含有重合体組成物を白色微粉末として得ることができる。

α , β -不飽和カルボン酸 (a)、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b)、多価アルコール脂肪酸エステル (c)、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d)、ラジカル重合開始剤および不活性溶媒の仕込み全量における α , β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物の合計仕込量は、容積効率を高め、生産性を向上させる観点から、1 重量%以上、好ましくは 5 重量%以上であることが望ましく、また重合反応の進行に伴って重合体の析出が著しくなり、スラリーの粘度が高

くなるのを回避し、反応を円滑に進行させる観点から、30重量%以下、好ましくは25重量%以下であることが望ましい。好ましい合計仕込量は、1～30重量%であり、より好ましくは5～25重量%である。

不活性溶媒としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)は溶解するが、得られるカルボキシル基含有重合体組成物は溶解しない溶媒であればよく、特に限定がない。該不活性溶媒の代表例としては、エチレンジクロライド、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタンなどのハロゲン置換されていてもよい炭素数2～8の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～7の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどのハロゲン置換されていてもよい芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどの酢酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの不活性溶媒の中では、品質が安定しており、入手が容易である観点から、エチレンジクロライド、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルヘプタンおよび酢酸エチルが好ましい。

ラジカル重合開始剤の種類には特に限定がない。その具体例としては、 α 、 α' -アゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、第3級ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げるができる。

ラジカル重合開始剤の量は、その種類や反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物の合計量に対して、重合反応速度を増大させる観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上とするこ

とが望ましく、また重合反応の際の除熱を容易に行なうことができるようにするために、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいラジカル重合開始剤の量は、0.1～10重量%であり、より好ましくは0.3～3重量%である。

なお、反応の際に酸素が存在していると、反応に悪影響を及ぼすため、あらかじめ反応系から酸素を除去しておくことが好ましい。したがって、反応時の雰囲気は、酸素による影響を回避する観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

かくして本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が得られるが、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、水に溶解した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基でその水溶液のpHが4～11となるように調整することにより、中和粘稠液を得ることができる。この中和粘稠液は、従来の架橋型カルボキシル基含有重合体を用いて中和粘稠液を調製した場合と対比して、増粘性に優れたものである。

さらに、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水に溶解させても、従来の架橋型カルボキシル基重合体と対比して、ママコが発生しにくく、水に対する溶解性に優れ、しかも中和する前の水溶液の粘度が非常に小さいので、高濃度で水中に溶解させることができる。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、このように優れた溶解性を発現する作用などは現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)のエーテル結合もしくは水酸基または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のエチレンオキサイド基と、カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基とが会合体を形成し、隣接する疎水性基(炭化水素化合物)がカルボキシル基含有重合体を部分的に疎水化するため、カルボキシル基含有重合体の初期の水和を抑制し、その結果、ママコが生成しにくいなどの優れた溶解性を実現するものと推測される。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、高い増粘効果を発現する作用などについても現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル（c）または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシサイド付加物（d）が水素結合、イオン結合などでカルボキシル基含有重合体を適度に三次元化することに基づいて、カルボキシル基含有重合体を単独で使用的場合と対比して、より高い増粘効果を発現することに起因するものと推測される。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた 500 mL 容の 4 つ口フラスコ内に、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸 60 g、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物（b）としてペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.42 g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシサイド付加物（d）としてポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：CO-3、エチレンオキシド 3 モル付加物） 3.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.009 g およびエチレンジクロライド 375 g を仕込み、攪拌し、混合した後、フラスコ内の上部空間に存在している酸素ガス、ならびに得られた溶液中に溶解している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを 100 mL / 分の流量で 1 時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、70 ~ 75 °C に加熱して 3 時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約 110 °C に加熱し、エチレンジクロライドを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を以下の方法によって測定した。その結果を表 1 に示す。

(1) 無攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、攪拌せずにカルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでに要する時間を測定する。

(2) 攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、4 枚羽根パドル（翼径 50 mm）を備えた攪拌機を用い、300 rpm の回転速度で攪拌し、カルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでの時間を測定する。

(3) 溶液粘度

前記 (2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液の粘度を B 型回転粘度計により 25℃、20 rpm で測定する。

(4) 中和粘稠液粘度

前記 (2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液を水酸化ナトリウムで pH 7 に中和し、中和粘稠液を得た。

この中和粘稠液の粘度を B 型回転粘度計により 25℃、20 rpm で測定する。

実施例 2～3

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の量を 0.6 g（実施例 2）または 6.0 g（実施例 3）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g（実施例 2）または 67 g（実施例

3)を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

実施例4

攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500ml容の4つ口フラスコに、 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸40g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.14gおよびノルマルヘキサン223gを仕込み、均一に攪拌し、混合した後、フラスコの上部空間および得られた溶液中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを100ml/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、55~60℃に加熱し、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてポリアリルサッカロース0.45gおよびノルマルヘキサン10gからなる混合溶液を約2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、1時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110℃に加熱し、ノルマルヘキサンを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

実施例5

実施例4において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂

肪酸エステル（c）としてオレイン酸ジグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：DGM O-90）2.0 gを用いた以外は、実施例4と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体60 gを得た。このカルボキシル基含有重合体の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

比較例2～3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の添加量を0.005 g（比較例2）または15 g（比較例3）に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60 g（比較例2）または77 g（比較例3）を得た。このカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。



表 1

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	中和粘稠液の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 1	20	3	2	59000
実施例 2	70	10	8	49000
実施例 3	15	2	0.8	45000
実施例 4	35	5	5	38500
実施例 5	20	3	2	36500
比較例 1	1000	150	680	38000
比較例 2	960	145	680	38000
比較例 3	15	2	0.1	26000

表 1 に示された結果から、実施例 1 ～ 5 の方法によれば、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル (c) または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が使用されているので、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 6

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (日光ケミカル (株) 製、商品名: HCO-10、エチレンオキシド 10 モル付加物) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本油脂（株）製、商品名：ユニオックス H C-40 MIS、エチレンオキシド 10 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 8

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：GO-4、エチレンオキシド 6 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 9

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：GS-6、エチレンオキシド 6 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に

して白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 0

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：TMGO-15、エチレンオキシド 15 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 1

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（商品名：RWIS-360、エチレンオキシド 60 モル付加物、日本エマルジョン（株）製） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 2

実施例 1 においてポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン

酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物）1.5gおよびポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：CO-3、エチレンオキシド3モル付加物）1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

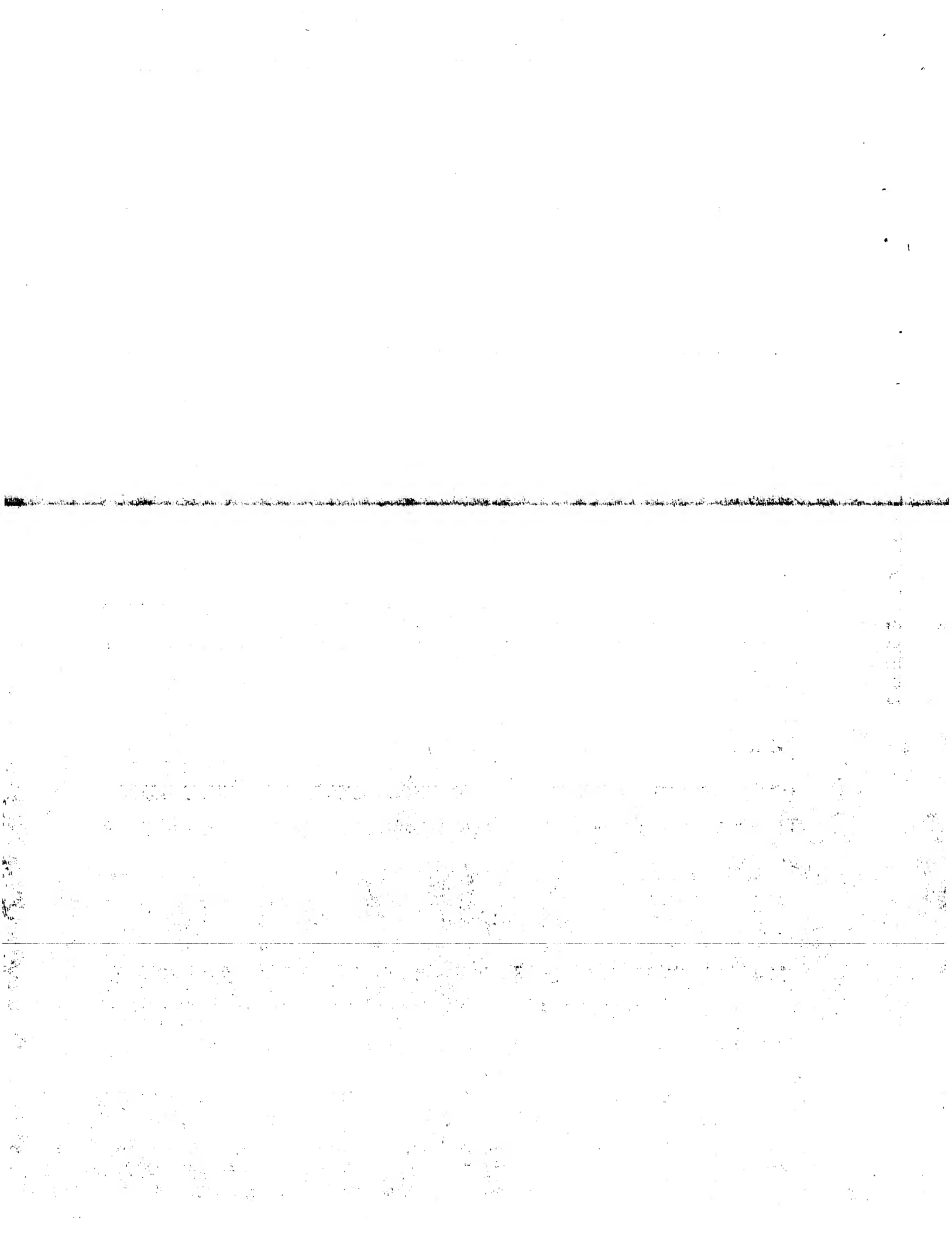
実施例13

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物）1.5gおよび多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてペンタオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-5-0）1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

実施例14

実施例1において、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸57.6g、 α 、 β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート2.4gを使用した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物63gを得た。



得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにステアリルアルコール（試薬） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘調液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 6	50	7	10	53000
実施例 7	40	6	12	51000
実施例 8	30	4	10	55000
実施例 9	80	12	30	58000
実施例 10	50	7	12	56000
実施例 11	7	3	2	58000
実施例 12	18	3	6	51000
実施例 13	14	2	4	52500
実施例 14	30	14	30	48500
比較例 4	1000	150	600	40000

表 2 に示された結果から、実施例 6 ～ 12 によれば、従来使用されている多価アルコール（ステアリルアルコール）が用いられた比較例 4 と対比して、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）として、実施例 1 で用いられたポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油またはトリイソステアリン酸ポリオキシエチレンヒマシ油を用いた場合であっても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 13 によれば、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を併用しても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 14 によれば、 α 、 β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレートを用いても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 15

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてデカオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株

）製、商品名：Decaglyn-10-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例16

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてペンタオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-5-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例17

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-1-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例18

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸ヘキサグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名: Hexaglyn-1-O) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 19

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸ジグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名: DGMO-90、) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度、中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 20

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてトリオレイン酸グリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名: DGO-80) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

比較例 5

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

比較例 6

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

表 3

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘稠液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 15	20	3	2	66000
実施例 16	20	3	2	58000
実施例 17	40	6	10	58000
実施例 18	35	5	20	57000
実施例 19	35	5	150	58000
実施例 20	35	5	10	50000
比較例 5	935	130	940	42000
比較例 6	900	120	840	40000

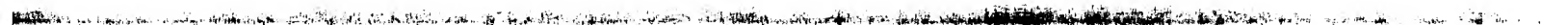
表 3 に示された結果から、実施例 1 で使用された多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) の代わりに、種々の多価アルコール脂肪酸エステル (c) を用いても、無攪拌状態および攪拌状態のいずれであっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性に優れているため、特殊な溶解装置を使用しなくても溶解時間を大幅に短縮することができるという優れた効果を奏するものである。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解させて得られた水溶液を適当な塩基で中和すると、非常に高い粘度を有する中和粘稠液が得られる。

したがって、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、各種水溶液の増粘剤として好適に使用しうるものである。



請求の範囲

1. α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100 重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種の化合物 (B) 0.01 ~ 20 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。
2. α , β -不飽和カルボン酸 (a) が、アクリル酸である請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
3. エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) が、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
4. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
5. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) が、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルである請求項 4 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
6. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項 1 記載のカルボキシル基

含有重合体組成物。

7. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 6 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DERWENT)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-157531, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0005】～【0007】、【001 2】、【0015】～【0016】、【0024】、【0035】～ 【0036】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 8-157606, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0006】～【0007】、【001	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次



4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2], 【0015】～【0016】, 【0021】, 【0033】～ 【0034】(ファミリーなし)	
X	EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD), 3. 1月. 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行～第5頁32行, 第6頁35行～45行, 第14頁Table 1 & US, 4973632, A & US, 5026800, A & US, 5244735, A & JP, 2-191604, A	1-7
A	JP, 9-157130, A (株式会社資生堂), 17. 6月. 19 97(17. 06. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	EP, 870785, A (3V SIGMA S.p.A) 14. 10月. 1998 (14. 10. 98), 特許請求の範囲 & CA, 2234471, A & JP, 10-324717, A	1-7

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 00-031-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/03744	国際出願日 (日.月.年) 08.06.00	優先日 (日.月.年) 15.06.99	
出願人(氏名又は名称) 住友精化株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷, C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DERWENT).

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-157531, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0005】～【0007】、【001 2】、【0015】～【0016】、【0024】、【0035】～ 【0036】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 8-157606, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0006】～【0007】、【001	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

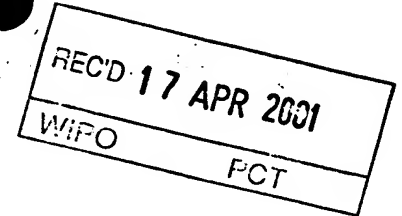
電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2], 【0015】～【0016】, 【0021】, 【0033】～ 【0034】(ファミリーなし)	
X	EP, 3 4 9 2 4 0, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD), 3. 1月: 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行～第5頁32行, 第6頁35行～45行, 第14頁Table 1 & US, 4 9 7 3 6 3 2, A & US, 5 0 2 6 8 0 0, A & US, 5 2 4 4 7 3 5, A & JP, 2-191604, A	1-7
A	JP, 9-157130, A (株式会社資生堂), 17. 6月. 19 97(17. 06. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	EP, 8 7 0 7 8 5, A (3V SIGMA S.p.A) 14. 10月. 1998 (14. 10. 98), 特許請求の範囲 & CA, 2 2 3 4 4 7 1, A & JP, 10-324717, A	1-7

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

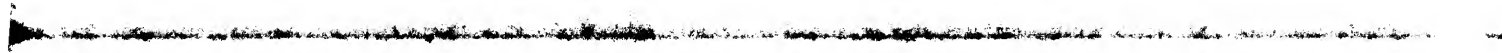


出願人又は代理人 の書類記号 00-031-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/03744	国際出願日 (日.月.年) 08.06.00	優先日 (日.月.年) 15.06.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ , C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04		
出願人(氏名又は名称) 住友精化株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 15.11.00	国際予備審査報告を作成した日 29.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3494	4 J 8930



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	5-7	有
	請求の範囲	1-4	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 8-157531, A
文献2: JP, 8-157606, A
文献3: EP, 349240, A

請求の範囲1~4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1、2及び3から進歩性を有さない。

文献1には、[含水率が3・50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂(当該請求の範囲1~4に記載された発明における成分(A)に相当)をショ糖脂肪酸エステルおよび/又はソルビタン脂肪酸エステル0・001~10重量部(ただし、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して)を含む有機溶剤中に分散させ、更にカルボキシレートと反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤で架橋処理された高吸水性樹脂であること、当該高吸水性樹脂が吸収時に「ママコ」を生成せずに増粘剤等の用途に使用できること]が開示されており、文献1は、架橋剤で処理することを必須としている点で当該請求の範囲1~4に記載された発明と発明の構成が相違する。

しかし、当該吸水性樹脂の技術分野において、架橋剤を存在させるか否かは吸水性能を考慮して適宜判断されるもの(例えば、自己架橋性の反応基を有する吸水性樹脂を採用することにより架橋剤を用いない場合が想定される)である点、ママコ防止のためにショ糖脂肪酸エステルおよび/又はソルビタン脂肪酸エステルを添加している点を考慮する当該構成を採用することは当業者であれば容易に想到し得たものである。

文献2及び文献3(本文献にはポリグリセリン脂肪酸エステルの添加も記載されている)についても、上記文献1と同様に当業者であれば容易に想到し得たものである。

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 00-031-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03744	International filing date (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04		
Applicant SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 November 2000 (15.11.00)	Date of completion of this report 29 March 2001 (29.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/JP00/03744

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03744

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	5-7	YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 8-157531, A

Document 2: JP, 8-157606, A

Document 3: EP, 349240, A

Based on the descriptions in documents 1-3 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 1-4 do not appear to involve an inventive step.

Document 1 discloses "A highly water-absorbing resin having carboxylate groups and a water content of 3-50wt.% [equivalent to ingredient (A) in the inventions set forth in Claims 1-4] dispersed in an organic solvent containing 0.001-10 parts by weight sucrose/fatty acid ester and/or a sorbitan/fatty acid ester (with respect to 100 parts by weight dry highly water-absorbing resin), and it states that the highly water-absorbing resin is crosslinked with a cross-linking agent having at least two functional groups reactive with the carboxylate groups and the highly water-absorbing resin can be used as a thickening agent and the like because it does not form 'agglomerates' during water absorption." The description in document 1 differs from the inventions set forth in Claims 1-4 with respect to the fact that it must be treated with a crosslinking agent.

However, this examination finds that in the technical field of highly water-absorbing resins, persons skilled in the art can easily conceive of adopting this constitution while taking into account the fact that the presence or absence of a crosslinking agent is a decision to be made as needed in consideration of the water-absorbing capability (for example, a situation can be conceived of in which a crosslinking agent is not used because a water-absorbing resin having reactive groups for self-cross-linking is utilized) and the fact that a sucrose/fatty acid ester and/or a sorbitan/fatty acid ester is added to prevent conglomerates.

Just as in the case of document 1, persons skilled in the art can easily conceive of a constitution is described in documents 2 and 3 (which describes the addition of a polyglycol fatty acid ester).

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/77093 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03744

(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 8 日 (08.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/168176 1999 年 6 月 15 日 (15.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精
化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西
346 番地の 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤掛正人 (FU-
JIKAKE, Masato) [JP/JP]. 浜本茂生 (HAMAMOTO,

Shigeki) [JP/JP]. 川北知紀 (KAWAKITA, Tomoki)
[JP/JP]. 吉仲正豊 (YOSHINAKA, Masatoyo) [JP/JP];
〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精
化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒
540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 8 番 1 号 大
手前 M2 ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

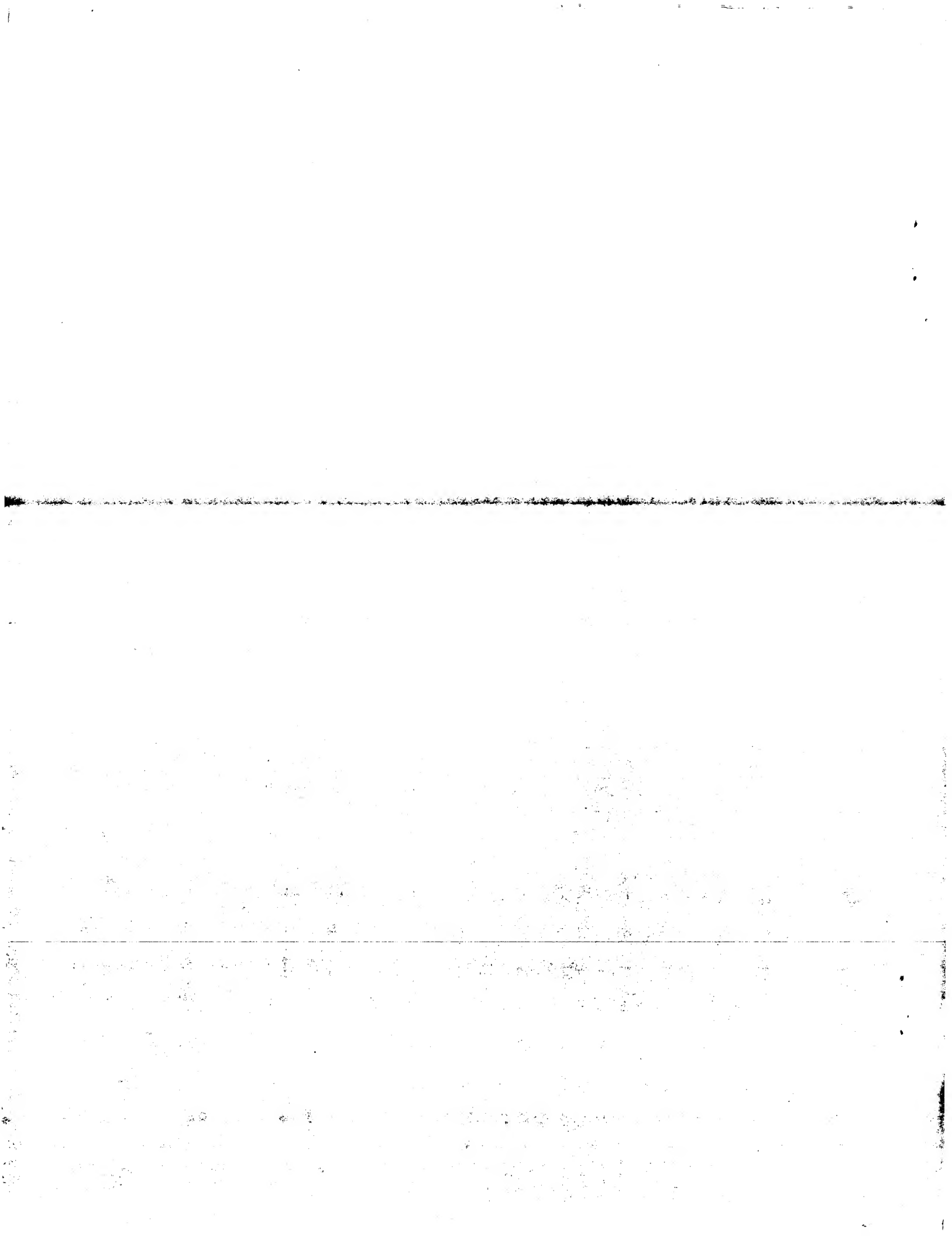
(54) 発明の名称: カルボキシル基含有重合体組成物

(57) Abstract: A carboxylated polymer composition which comprises (A) 100 parts by weight of a carboxylated polymer obtained by copolymerizing (a) an α , β -unsaturated carboxylic acid with (b) a compound having at least two ethylenically unsaturated groups and (B) 0.01 to 20 parts by weight of at least one of (c) a polyhydric alcohol/fatty acid ester and (d) an alkylene oxide adduct of a polyhydric alcohol/fatty acid ester. The composition has excellent solubility in water and is highly effective in thickening aqueous solutions. It is hence suitable for use as a thickener for various aqueous solutions.

(57) 要約:

α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100 重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種の化合物 (B) 0.01~20 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。該カルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れたものである。種々の水溶液の増粘剤として好適に使用されうる。

WO 00/77093 A1



明 細 書

カルボキシル基含有重合体組成物

技術分野

本発明は、カルボキシル基含有重合体組成物に関する。さらに詳しくは、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れ、各種水溶液の増粘剤として好適に使用しうるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体は、従来から各種水溶液の増粘剤として使用されている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体（米国特許第2923692号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体（米国特許第2958679号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体（米国特許第3426004号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレートなどとの共重合体（特開昭58-84819号公報）などが知られている。

これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、増粘剤、乳化物や懸濁物などの懸濁安定化剤などの用途に用いられている。

しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、その均一な水溶液を調製する必要があるが、該架橋型カルボキシル基含有重合体を水に溶解させた際に塊状物（ママコ）が生成しやすく、いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなるので、均一な溶液を得ることが困難となるという欠点がある。

ある。従って、前記架橋型カルボキシル基含有重合体を用いる場合には、ママコの生成を防ぐために、高速攪拌下で徐々に架橋型カルボキシル基含有重合体を水中に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とするという欠点がある。

また、前記中和粘稠液の粘度が高いほど、増粘剤としての用途が広くなり、またその使用量の低減を図ることができるので、近年、高粘度を与える増粘剤用ポリマーの開発が待ち望まれている。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水への溶解性に優れ、その水溶液をアルカリで中和した後に得られる中和粘調液の増粘性に優れたカルボキシル基含有重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体（A）100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）のうちの少なくとも1種の化合物（B）0.01～20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

カルボキシル基含有重合体（A）は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを共重合させることによって得られる。

α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの炭素数3～5のオレフィン系不飽和カルボン酸などを挙げることができ、これらは

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、安価で入手が容易であり、それ自身が水溶性に優れ、また後述するように本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和することによって得られる中和粘稠液が高い透明性を有するようになることから、アクリル酸が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中における α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、90重量%以上、好ましくは97重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、99.99重量%以下、好ましくは99.95重量%以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、90~99.99重量%であり、より好ましくは97~99.95重量%である。

エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としては、後述の不活性溶媒に溶解しうるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトールなどのポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、少量で高い増粘性を付与し、乳化物、懸濁物などに高い懸濁安定性を付与することから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースの少なくとも1種が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中におけるエチレン性不飽和基を少なくとも

2個有する化合物(b)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の量は、0.01～10重量%であり、より好ましくは0.05～3重量%である。

なお、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させる際には、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる目的で、カルボキシル基含有重合体(A)のモノマー成分として、前記 α , β -不飽和カルボン酸(a)以外の α , β -不飽和化合物を配合することができる。

前記 α , β -不飽和化合物の種類には特に限定がない。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウロイルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～30のアルキルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレートなどのアクリル酸エステル類；これらに相当するメタクリル酸エステル類；ビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；これらに相当するメタクリルアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類などを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記 α , β -不飽和化合物の量は、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレ

ン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の合計量100重量部に対して、該 α 、 β -不飽和化合物を添加することにより、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる観点から、0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上とすることが望ましく、また増粘性が著しく低下することを回避する観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下であることが望ましい。好ましい α 、 β -不飽和化合物の量は、0.1~20重量部であり、より好ましくは1~10重量部である。

化合物(B)は、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種であり、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、多価アルコール脂肪酸エステル(c)における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の代表例としては、グリセリンまたはポリグリセリンと、炭素数10~30の脂肪酸とのエステルが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルが好ましい。

ステアリン酸エステルの具体例としては、ステアリン酸グリセリル、ジステア

リン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、ステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル、ステアリン酸ヘキサグリセリル、トリステアリン酸ヘキサグリセリル、ペンタステアリン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ペンタステアリン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

イソステアリン酸エステルの具体例としては、イソステアリン酸グリセリル、イソステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、トリイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、ヘプタイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

オレイン酸のエステルの具体例としては、オレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、オレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ジグリセリル、オレイン酸テトラグリセリル、ペンタオレイン酸テトラグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ペンタオレイン酸ヘキサグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、ジオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、デカオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸

デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、オレイン酸ジグリセリルおよびトリオレイン酸グリセリルが好ましい。

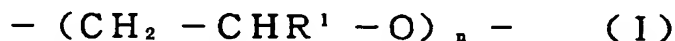
多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）は、前記多価アルコール脂肪酸エステル（c）のアルキレンオキサイド付加物である。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸のエステル、ヒマシ油、ヒマシ油誘導体等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）におけるオキシアルキレン鎖の好適な例としては、式（I）：



（式中、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 n は1～100の整数を示す）

で表わされるオキシアルキレン鎖が挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）の代表例と

しては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステルの具体例としては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ペンタオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体の具体例としては、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、ポリオキシエチレン硬

化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種である化合物(B)の量は、カルボキシル基含有重合体(A) 100重量部に対して、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の水への溶解性を向上させる観点から、0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上であり、また本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の増粘効果を十分に発現させる観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。該化合物(B)の量は、0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の製法には、特に限定がない。本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、以下の方法によって調製することができる。

(1) α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)を重合させる際に、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を重合初期から共存させて重合する方法

(2) α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)を混合した後、得られた混合物に多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を連続的に添加しながら、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを重合させる方法

(3) α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)を先に重合させ、その重合が終了した後、得られたスラリーに多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪

酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を添加する方法

（4） α 、 β -不飽和カルボン酸（a）、ならびに多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を混合した後、得られた混合物にエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）を連続的に添加しながら重合させる方法

より具体的には、例えば、前記方法（1）において、攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた反応容器に、それぞれ予め所望量で秤量された、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）、エチレン性不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物（b）、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）、ラジカル重合開始剤、ならびに不活性溶媒を仕込む。

反応容器内の内容物を攪拌し、均一な組成となるように混合した後、反応容器の上部空間に含まれている酸素ガスおよび内容物中に溶解している溶存酸素を除去するために、内容物中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は、温浴などで20～120℃、好ましくは30～90℃に加熱することによって行なうことができる。重合反応は、通常2～10時間で終了する。

重合反応終了後、減圧または常圧下、加熱することにより、反応溶液から不活性溶媒を留去することにより、カルボキシル基含有重合体組成物を白色微粉末として得ることができる。

α 、 β -不飽和カルボン酸（a）、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）、多価アルコール脂肪酸エステル（c）、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）、ラジカル重合開始剤および不活性溶媒の仕込み全量における α 、 β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物の合計仕込量は、容積効率を高め、生産性を向上させる観点から、1重量%以上、好ましくは5重量%以上であることが望ましく、また重合反応の進行に伴って重合体の析出が著しくなり、スラリーの粘度が高

くなるのを回避し、反応を円滑に進行させる観点から、30重量%以下、好ましくは25重量%以下であることが望ましい。好ましい合計仕込量は、1～30重量%であり、より好ましくは5～25重量%である。

不活性溶媒としては、 α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)は溶解するが、得られるカルボキシル基含有重合体組成物は溶解しない溶媒であればよく、特に限定がない。該不活性溶媒の代表例としては、エチレンジクロライド、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタンなどのハロゲン置換されていてもよい炭素数2～8の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～7の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどのハロゲン置換されていてもよい芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソブロピルなどの酢酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの不活性溶媒の中では、品質が安定しており、入手が容易である観点から、エチレンジクロライド、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルヘプタンおよび酢酸エチルが好ましい。

ラジカル重合開始剤の種類には特に限定がない。その具体例としては、 α , α' -アゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、第3級ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げるができる。

ラジカル重合開始剤の量は、その種類や反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、 α , β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物の合計量に対して、重合反応速度を増大させる観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上とするこ

とが望ましく、また重合反応の際の除熱を容易に行なうことができるようにするために、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいラジカル重合開始剤の量は、0.1～10重量%であり、より好ましくは0.3～3重量%である。

なお、反応の際に酸素が存在していると、反応に悪影響を及ぼすため、あらかじめ反応系から酸素を除去しておくことが好ましい。したがって、反応時の雰囲気は、酸素による影響を回避する観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

かくして本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が得られるが、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、水に溶解した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基でその水溶液のpHが4～11となるように調整することにより、中和粘稠液を得ることができる。この中和粘稠液は、従来の架橋型カルボキシル基含有重合体を用いて中和粘稠液を調製した場合と対比して、増粘性に優れたものである。

さらに、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水に溶解させても、従来の架橋型カルボキシル基重合体と対比して、ママコが発生しにくく、水に対する溶解性に優れ、しかも中和する前の水溶液の粘度が非常に小さいので、高濃度で水中に溶解させることができる。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、このように優れた溶解性を発現する作用などは現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)のエーテル結合もしくは水酸基または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のエチレンオキサイド基と、カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基とが会合体を形成し、隣接する疎水性基(炭化水素化合物)がカルボキシル基含有重合体を部分的に疎水化するため、カルボキシル基含有重合体の初期の水和を抑制し、その結果、ママコが生成しにくいなどの優れた溶解性を実現するものと推測される。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、高い増粘効果を発現する作用などについても現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル（c）または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）が水素結合、イオン結合などでカルボキシル基含有重合体を適度に三次元化することに基づいて、カルボキシル基含有重合体を単独で使した場合と対比して、より高い増粘効果を発現することに起因するものと推測される。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた 500 mL 容の 4 つ口フラスコ内に、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸 60 g、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物（b）としてペンタエリスリトールテトラアシルエーテル 0.42 g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）としてポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：CO-3、エチレンオキシド 3 モル付加物） 3.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.009 g およびエチレンジクロライド 375 g を仕込み、攪拌し、混合した後、フラスコ内の上部空間に存在している酸素ガス、ならびに得られた溶液中に溶解している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを 100 mL / 分の流量で 1 時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、70～75℃に加熱して 3 時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約 110℃に加熱し、エチレンジクロライドを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を以下の方法によって測定した。その結果を表 1 に示す。

(1) 無攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、攪拌せずにカルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでに要する時間を測定する。

(2) 攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、4 枚羽根パドル（翼径 50 mm）を備えた攪拌機を用い、300 rpm の回転速度で攪拌し、カルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでの時間を測定する。

(3) 溶液粘度

前記 (2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液の粘度を B 型回転粘度計により 25℃、20 rpm で測定する。

(4) 中和粘稠液粘度

前記 (2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液を水酸化ナトリウムで pH 7 に中和し、中和粘稠液を得た。

この中和粘稠液の粘度を B 型回転粘度計により 25℃、20 rpm で測定する。

実施例 2～3

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の量を 0.6 g（実施例 2）または 6.0 g（実施例 3）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g（実施例 2）または 67 g（実施例

3)を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示す。

実施例 4

攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた 500 ml 容の 4 口フラスコに、 α , β -不飽和カルボン酸 (a) としてアクリル酸 40 g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) としてポリオキシエチレンヒマシ油 (日光ケミカル (株) 製、商品名: CO-3、エチレンオキシド 3 モル付加物) 3.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.14 g およびノルマルヘキサン 223 g を仕込み、均一に攪拌し、混合した後、フラスコの上部空間および得られた溶液中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを 100 ml / 分の流量で 1 時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、55~60℃に加熱し、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) としてポリアリルサッカロース 0.45 g およびノルマルヘキサン 10 g からなる混合溶液を約 2 時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、1 時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約 110℃に加熱し、ノルマルヘキサンを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 40 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 4 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂

脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸ジグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : D G M O - 9 0) 2 . 0 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 4 0 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体 6 0 g を得た。このカルボキシル基含有重合体の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示す。

比較例 2 ～ 3

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の添加量を 0 . 0 0 5 g (比較例 2) または 1 5 g (比較例 3) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 0 g (比較例 2) または 7 7 g (比較例 3) を得た。このカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘調液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 1	20	3	2	59000
実施例 2	70	10	8	49000
実施例 3	15	2	0.8	45000
実施例 4	35	5	5	38500
実施例 5	20	3	2	36500
比較例 1	1000	150	680	38000
比較例 2	960	145	680	38000
比較例 3	15	2	0.1	26000

表 1 に示された結果から、実施例 1～5 の方法によれば、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル (c) または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が使用されているので、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 6

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (日光ケミカル (株) 製、商品名: HCO-10、エチレンオキシド 10 モル付加物) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本油脂（株）製、商品名：ユニオックス HC-40MIS、エチレンオキシド 10 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 8

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：GO-4、エチレンオキシド 6 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 9

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：GS-6、エチレンオキシド 6 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に

して白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 0

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：TMGO-15、エチレンオキシド 15 モル付加物） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 1

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（商品名：RWIS-360、エチレンオキシド 60 モル付加物、日本エマルジョン（株）製） 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 2

実施例 1 においてポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン

酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物）1.5gおよびポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：CO-3、エチレンオキシド3モル付加物）1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

実施例13

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物）1.5gおよび多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてペンタオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-5-0）1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

実施例14

実施例1において、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸57.6g、 α 、 β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート2.4gを使用した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物63gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにステアリルアルコール（試薬）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘調液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 6	50	7	10	53000
実施例 7	40	6	12	51000
実施例 8	30	4	10	55000
実施例 9	80	12	30	58000
実施例 10	50	7	12	56000
実施例 11	7	3	2	58000
実施例 12	18	3	6	51000
実施例 13	14	2	4	52500
実施例 14	30	14	30	48500
比較例 4	1000	150	600	40000

表 2 に示された結果から、実施例 6 ～ 12 によれば、従来使用されている多価アルコール（ステアリルアルコール）が用いられた比較例 4 と対比して、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）として、実施例 1 で用いられたポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油またはトリイソステアリン酸ポリオキシエチレンヒマシ油を用いた場合であっても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 13 によれば、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を併用しても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 14 によれば、 α , β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート併用しても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 15

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてデカオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株

）製、商品名：Decaglyn-10-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例16

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてペンタオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-5-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例17

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：Decaglyn-1-O）3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例18

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸ヘキサグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : Hexaglyn-1-O) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 19

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸ジグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : DGM O-90、) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度、中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 20

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてトリオレイン酸グリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : DGO-80) 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

比較例 5

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

比較例 6

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

表 3

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘稠液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌 (分)	攪拌 (分)		
実施例 1 5	2 0	3	2	6 6 0 0 0
実施例 1 6	2 0	3	2	5 8 0 0 0
実施例 1 7	4 0	6	1 0	5 8 0 0 0
実施例 1 8	3 5	5	2 0	5 7 0 0 0
実施例 1 9	3 5	5	1 5 0	5 8 0 0 0
実施例 2 0	3 5	5	1 0	5 0 0 0 0
比較例 5	9 3 5	1 3 0	9 4 0	4 2 0 0 0
比較例 6	9 0 0	1 2 0	8 4 0	4 0 0 0 0

表 3 に示された結果から、実施例 1 で使用された多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) の代わりに、種々の多価アルコール脂肪酸エステル (c) を用いても、無攪拌状態および攪拌状態のいずれであっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性に優れているため、特殊な溶解装置を使用しなくても溶解時間を大幅に短縮することができるという優れた効果を奏するものである。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解させて得られた水溶液を適当な塩基で中和すると、非常に高い粘度を有する中和粘調液が得られる。

したがって、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、各種水溶液の増粘剤として好適に使用しうるものである。

請求の範囲

1. α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも1種の化合物 (B) 0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。
2. α , β -不飽和カルボン酸 (a) が、アクリル酸である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
3. エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物 (b) が、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
4. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
5. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) が、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルである請求項4記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
6. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基

含有重合体組成物。

7. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項6記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06,
C08F 220/04-220/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (DERWENT)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-157531, A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0005] to [0007], [0012], [0015] to [0016], [0024], [0035] to [0036] (Family: none)	1-4
X	JP, 8-157606, A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0006] to [0007]; [0012], [0015]~[0016], [0021], [0033]~[0034] (Family: none)	1-4
X	EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO.LTD), 03 January, 1990 (03.01.90), Claims; page 4, line 49 to page 5, line 32; page 6, lines 35 to 45; page 14, Table 1 & US, 4973632, A & US, 5026800, A & US, 5244735, A & JP, 2-191604, A	1-7
A	JP, 9-157130, A (Shiseido Company, Limited.), 17 June, 1997 (17.06.97),	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2000 (01.09.00)Date of mailing of the international search report
12 September, 2000 (12.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. .

PCT/JP00/03744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Claims (Family: none) EP, 870785, A (3V SIGMA S.p.A), 14 October, 1998 (14.10.98), Claims & CA, 2234471, A & JP, 10-324717, A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DERWENT)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-157531, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0005】～【0007】、【001 2】、【0015】～【0016】、【0024】、【0035】～ 【0036】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 8-157606, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0006】～【0007】、【001	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次



4J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2], 【0015】～【0016】, 【0021】, 【0033】～ 【0034】(ファミリーなし)	
X	EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD), 3. 1月. 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行～第5頁32行, 第6頁35行～45行, 第14頁Table 1 & US, 4973632, A & US, 5026800, A & US, 5244735, A & JP, 2-191604, A	1-7
A	JP, 9-157130, A (株式会社資生堂), 17. 6月. 19 97(17. 06. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	EP, 870785, A (3V SIGMA S.p.A) 14. 10月. 1998 (14. 10. 98), 特許請求の範囲 & CA, 2234471, A & JP, 10-324717, A	1-7